

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 1月 7日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第001860号

出 願 人
Applicant(s):

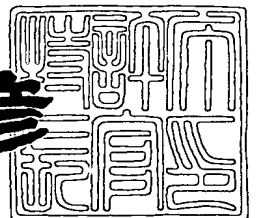
キヤノン株式会社

RECEIVED
JAN 11 2000
TO 1700 MAIL ROOM

2000年 1月28日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3001953

【書類名】 特許願

【整理番号】 3808001

【提出日】 平成11年 1月 7日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 B05D 3/02

【発明の名称】 シリカメソ構造体薄膜及びメソポーラスシリカ薄膜及び
シリカメソ構造体薄膜の作成方法及びメソポーラスシリ
カ薄膜の作成方法

【請求項の数】 12

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区大久保3丁目4番1号

 【氏名】 黒田 一幸

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
 内

 【氏名】 宮田 浩克

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

 【氏名又は名称】 キャノン株式会社

 【代表者】 御手洗 富士夫

 【電話番号】 03-3758-2111

【代理人】

 【識別番号】 100069877

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
 内

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 丸島 儀一

 【電話番号】 03-3758-2111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011224

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703271

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカメソ構造体薄膜及びメソポーラスシリカ薄膜及びシリカメソ構造体薄膜の作成方法及びメソポーラスシリカ薄膜の作成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 配向処理が施された配向膜が基板表面に配置され、該配向処理が施された配向膜表面にメソ構造体薄膜が配置されていることを特徴とするシリカメソ構造体薄膜。

【請求項 2】 前記配向処理がラビングである請求項 2 に記載のシリカメソ構造体薄膜。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 のシリカメソ構造体薄膜を焼成することにより中空の構造とするメソポーラスシリカ薄膜。

【請求項 4】 配向処理が施された配向膜が基板表面に配置され、該配向処理が施された配向膜表面にメソポーラス薄膜が配置されていることを特徴とするメソポーラスシリカ薄膜。

【請求項 5】 前記配向処理がラビングである請求項 4 に記載のメソポーラスシリカ薄膜。

【請求項 6】 酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解して作成するシリカメソ構造体薄膜の作成方法において、基板表面に配向膜を形成する工程と、該配向膜に配向処理を施す工程と、該配向処理が施された配向膜表面にメソ構造体薄膜を形成する工程と、を有することを特徴とするシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項 7】 前記基板を反応溶液中に保持する請求項 6 記載のシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項 8】 前記基板の配向の施された側の表面を前記反応溶液表面に接するように保持する請求項 6 記載のシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項 9】 前記配向処理が、ラビングである請求項 6～8 に記載のシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項 10】 請求項 6～9 の作成方法で作成されたシリカメソ構造体薄膜を焼成することにより界面活性剤を除去し中空の構造とするメソポーラスシリ

力薄膜の作成方法。

【請求項11】 請求項6～9の作成方法で作成されたシリカメソ構造体薄膜から溶剤抽出によって界面活性剤を除去し、中空の構造とするメソポーラスシリカ薄膜の作成方法。

【請求項12】 請求項6～9の作成方法で作成されたシリカメソ構造体薄膜から超臨界状態の流体によって界面活性剤を除去し、中空の構造とするメソポーラスシリカ薄膜の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒や吸着剤などに用いられる無機酸化物多孔体の応用に関連し、より詳しくは、細孔構造の制御されたメソ多孔体の基板への形成に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

多孔質材料は、吸着、分離など様々な分野で利用されている。IUPACによれば、多孔体は、細孔径が2nm以下のマイクロポーラス、2～50nmのメソポーラス、50nm以上のマクロポーラスに分類される。マイクロポーラスな多孔体には天然のアルミノケイ酸塩、合成アルミノケイ酸塩等のゼオライト、金属リン酸塩等が知られている。これらは、細孔のサイズを利用した選択的吸着、形状選択的触媒反応、分子サイズの反応容器としての利用されている。

【0003】

報告されているマイクロポーラスクリスタルにおいては、細孔径は最大で1.5nm程度であり、さらに径の大きな固体の合成はマイクロポアには吸着できないような嵩高い化合物の吸着、反応を行うために重要な課題である。このような大きなポアを有する物質としてシリカゲル、ピラー化粘土等が知られていたが、これらにおいては細孔径の分布が広く、細孔径の制御が問題であった。

【0004】

この様な背景の中、径の揃ったメソポアが蜂の巣状に配列した構造を有するメ

ソポラスシリカの合成が、ほぼ同時に異なる二つの方法で開発された。一方は、Nature第359巻710ページに記載されているような界面活性剤の存在下においてケイ素のアルコキシドを加水分解させて合成されるMCM-41と呼ばれる物質であり、他方は、Journal of Chemical Society Chemical Communicationsの1993巻680ページに記載されているような、層状ケイ酸の一種であるカネマイトの層間にアルキルアンモニウムをインターカレートさせて合成されるFSM-16と呼ばれる物質である。この両者ともに、界面活性剤の集合体が鋳型となってシリカの構造制御が行われていると考えられている。これらの物質は、ゼオライトのポアに入らないような嵩高い分子に対する触媒として非常に有用な材料であるだけでなく、光学材料や電子材料等の機能性材料への応用も考えられている。

【0005】

このような規則的な細孔構造を有するメソポラス多孔体を、触媒以外の機能性材料分野に応用する場合、これらの材料を基板上に均一に保持する技術が重要である。

【0006】

基板上に均一なメソポラス薄膜を作成する方法としては、例えばChemical Communicationsの1996巻1149ページに記載されているようなスピコートによる方法、Nature第389巻364ページに記載されているようなディップコートによる方法、Nature第379巻703ページに記載されているような固体表面に膜を析出させる方法等がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、これら従来のメソ構造体薄膜の作成方法には以下に述べるような問題点があった。すなわち、スピコート膜等の場合には膜全体にわたってのメソ構造体の方向性がなく、ポアを配向させることができない。また、一方メソ構造体を基板上に析出させる方法の場合には形成される膜の基板依存性が大きく、方向性を持った膜の形成は雲母やグラファイトのへき開面のような原子レベルでの秩序性のある基板に限られている。

【 0 0 0 8 】

このため、任意の基板上に配向性を有するメソポーラス薄膜を形成する技術が求められていた。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記問題点に鑑みなされたもので、簡単な方法で任意の基板上に配向性を有するメソポーラス薄膜を形成する方法を提供するものである。

【 0 0 1 0 】

そこで、本発明は、配向処理が施された配向膜が基板表面に配置され、該配向処理が施された配向膜表面にメソ構造体薄膜が配置されていることを特徴とするシリカメソ構造体薄膜とする。

【 0 0 1 1 】

更に、前記配向処理がラビングであるシリカメソ構造体薄膜ことが好ましい。

【 0 0 1 2 】

また、本発明では、配向処理が施された配向膜が基板表面に配置され、該配向処理が施された配向膜表面にメソポーラス薄膜が配置されていることを特徴とするメソポーラスシリカ薄膜とする。

【 0 0 1 3 】

更に、前記配向処理がラビングである請求項 3 に記載のメソポーラスシリカ薄膜とする。

【 0 0 1 4 】

また、本発明では、酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解して作成するシリカメソ構造体薄膜の作成方法において、基板表面に配向膜を形成する工程と、該配向膜に配向処理を施す工程と、該配向処理が施された配向膜表面にメソ構造体薄膜を形成する工程と、を有することを特徴とするシリカメソ構造体薄膜の作成方法とする。

【 0 0 1 5 】

ここで言うメソ構造体とは、界面活性剤の集合体をメソ細孔内に保持したままの状態のものを示し、メソ構造体から界面活性剤を除去してメソ細孔内を中空に

することによってメソポーラスな物質となる。

【 0 0 1 6 】

この場合、基板上に膜を析出させる際の基板は、反応溶液中に保持されても、基板の配向の施された側の表面を反応溶液表面に接するように保持されてもよい。

【 0 0 1 7 】

また、膜形成を行う基板に施す配向処理は、ラビングが一般的であるが、必ずしもラビング法に限定されるわけではない。

【 0 0 1 8 】

さらに本発明は、上記の方法によって作成されたメソ構造体薄膜から界面活性剤を除去することによるメソポーラス薄膜の形成方法である。メソ構造体から界面活性剤を除去する方法は、メソ構造体の焼成、溶剤による抽出、超臨界状態の流体を用いる方法等があるが、これ以外の方法であってもメソ細孔構造を破壊することなく界面活性剤を除去できる方法であれば用いることが可能である。以下、実施態様を用いて本発明を説明する。

【 0 0 1 9 】

【発明の実施の形態】

本発明のメソ構造体薄膜の形成に用いる反応容器は、例えば図 2 の様な構成のものである。反応容器の材質は、薬品、特に酸に対する耐性を有するものであれば特に限定はなく、ポリプロピレンやテフロンのようなものを用いることができる。反応容器内には、耐酸性の材質の基板ホルダーが例えば図 2 の様に置かれており、基板はこれを用いて保持される。図 2 は基板を水平に保持する例を示してあるが、基板の保持は水平に限定されるものではない。

【 0 0 2 0 】

また、基板は、図 3 (A) の様に溶液中に保持するのが一般的だが、図 3 (B) の様に基板の配向の施された側の表面を反応溶液表面に接するように保持した場合にも同様の膜を形成することができる。反応容器は、反応中に圧力がかかっても破壊されないように、さらにステンレスのような剛性の高い材質の密閉容器に入れることもある。

【0021】

この図において、反応溶液は界面活性剤水溶液に塩酸等の酸を混合し、 SiO_2 の等電点である $\text{pH} = 2$ 以下に調整したものに、テトラエトキシシランの様なケイ素のアルコキシドを混合したものである。界面活性剤は、3級アルキルアンモニウムのようなカチオン性界面活性剤、アルキルアミンやポリエチレンオキシドのような非イオン性界面活性剤等の中から適宜選択される。使用する界面活性剤分子の長さは、目的のメソ構造の細孔径に応じて決められる。また、界面活性剤ミセルの径を大きくするために、メシチレンのような添加物を加えても良い。

【0022】

酸性側、特に等電点の近くでは SiO_2 の沈殿の発生速度は小さく、塩基性条件の下での反応の場合のようにアルコキシドの添加後瞬間的に沈殿が発生することはない。

【0023】

基板は、あらかじめ配向処理の施されたものを用いる。配向処理を施す基板の材質に特に限定はないが、酸性条件に対して安定なものが好ましい。

【0024】

例示すると、石英ガラス、セラミクス、樹脂等が使用可能である。

【0025】

配向処理とは、液晶の配向に用いられる方法と同じもので、ラビング処理や表面への特殊な形状の付加等を用いることができる。ラビング処理は、スピスコート等の手法により基板上にポリマーのコーティングを施し、これを布でラビングする方法が用いられる。通常、ラビング布はローラーに巻き付けられていて、回転するローラーを基板表面に接触させてラビングを行う。

【0026】

この様な条件で基板上にシリカのメソ構造体を析出させることができる。析出させる際の温度には特に制約はなく、室温～ 100°C 程度の温度領域において選択される。反応時間は数時間～数ヶ月程度で、時間が短いほど薄い膜が形成される。

【0027】

この様にして基板上に形成された膜は、純水で洗浄した後に空气中で自然乾燥させ、シリカメソ複合体薄膜が得られる。

【0028】

このシリカメソ複合体からテンプレートの界面活性剤ミセルを除去することでメソポーラスシリカ薄膜を作成することができる。界面活性剤の除去は、焼成、溶剤による抽出、超臨界状態の流体による抽出等の中から選択される。例えば、空气中、550℃で10時間焼成することによって、メソ構造をほとんど破壊することなくメソ構造体薄膜から完全に界面活性剤を除去することができる。また、溶剤抽出等の手段を用いると、100%の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、焼成に耐えられない材質の基板上にメソポーラス薄膜を形成することが可能である。

【0029】

本発明の配向性メソポーラスシリカ薄膜の用途的なものとしては、例えば、そのポア内部に有機金属分子を導入、焼成することで金属ナノワイヤを形成させた1次元の導電性を有する薄膜などを挙げることができる。

【0030】

以下、実施例を用いてさらに詳細に本発明を説明する。

【0031】

【実施例】

(実施例1)

本実施例は、ポリマー薄膜にラビング配向処理を施した基板を用いてメソ複合体薄膜、及びメソポーラス薄膜を作成した例である。

【0032】

アセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした石英ガラス基板に、スピンコートによってポリアミック酸AのNMP溶液をスピンコートにより塗布し、200℃で1時間焼成してポリイミドAを形成した。

【0033】

これに対して、表1の条件でラビング処理を施し、基板として用いた。

【0034】

【表1】

表1. ポリイミドAのラビング条件

布材質	ナイロン
ローラー径 (mm)	24
押し込み (mm)	0.4
回転数 (rpm)	1000
ステージ速度 (mm/s)	600
繰り返し回数	2

【0035】

セチルトリメチルアンモニウム塩化物 2.82 g を 108 ml の純水に溶解し、36%塩酸を 48.1 ml 添加して2時間攪拌し、界面活性剤の酸性溶液とした。この溶液にテトラエトキシシラン (TEOS) 1.78 ml を加え、2分30秒攪拌し、上記基板を保持した基板ホルダーの入った図2の構成のテフロン容器に入れ、基板が溶液中に保持されるようにした。最終的な溶液組成はモル比で、 H_2O 100 : HCl 7 : セチルトリメチルアンモニウム塩化物 0.1 : TEOS 0.10 である。この容器に蓋をし、さらにステンレス製の密閉容器に入れた後に80℃に保ったオーブン中に保持した。保持時間は、2時間、及び2週間とした。

【0036】

所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に、室温において自然乾燥させた。

【0037】

反応溶液と2時間接触させた基板を乾燥させた後に、顕微鏡で観察された形状を模式的に図4（平面図）に示す。この図に示したように、ラビングを施した配向膜を形成した基板上では、個々の粒子がラビング方向に延伸されたようになっ

ており、基板の配向規制力によって複合体中の粒子の成長方向を制御することができた。図4中にwで示した個々の粒子の短軸方向の幅は1~2 μm であった。

【0038】

2週間反応溶液と接触させた基板には、ほぼ連続的な膜が形成されており、光学顕微鏡下において、細長いドメイン状の構造が観察された。

【0039】

このシリカメソ構造体薄膜が形成された基板をX線回折分析で分析した。その結果、面間隔3.68 nmの、ヘキサゴナル構造の(100)面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有することが確かめられた。広角の領域には回折ピークが認められないことから、壁を構成するシリカは非晶質であることがわかった。

【0040】

このシリカメソ構造体の薄膜を作成した基板をマッフル炉に入れ、1℃/分の昇温速度で550℃まで昇温し、空気中で10時間焼成した。焼成後の基板表面の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。さらに、焼成後の薄膜のX線回折分析の結果、面間隔3.44 nmの強い回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。焼成後にも、広角領域には回折ピークは確認されておらず、壁のシリカは非晶質のままであることが確認された。また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には既に界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられた。

【0041】

焼成前後の薄膜を、フォーカストイオンビーム(FIB)を用いてラビング方向に垂直に切断し、断面の透過電子顕微鏡観察を行ったところ、いずれの場合にも、断面にヘキサゴナル構造の細孔が確認され、メソポアがラビング方向に配向していることが確認された。シリカメソ複合体薄膜の断面をラビング方向から観察した場合の模式図を図1に示す。

【0042】

焼成によって、メソポーラスシリカ粒子の基板への密着性は大きく向上し、焼

成後には表面を布等で強くこすった場合にも剥離等は起こらなかった。これは、下地の石英とメソポーラスシリカ層とがシラノールの脱水縮合による部分的な結合を形成したことによると考えている。

【0043】

本実施例において、基板を溶液中に保持するかわりに、配向処理を施した面を溶液表面に接触させるように保持した場合にも、同様の構造のシリカメソ複合体薄膜、及びメソポーラスシリカ薄膜を作成することができた。

【0044】

(比較例)

配向膜を形成していない清浄な石英ガラス基板、及び実施例1と同じ手順でポリイミドA配向膜を形成した後にラビング処理を施さなかった石英基板を実施例1で用いたものと同じ反応溶液中に保持し、実施例1と同じ80℃の条件で2時間、及び2週間反応させた。

【0045】

所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に、室温において自然乾燥させた。

【0046】

反応溶液と2週間接触させた後の、配向膜を塗布していない石英ガラス基板上に形成されたメソ構造体の、顕微鏡で観察された形状を模式的に図5に示す。この図に示したように、1 μ m程度の粒径のディスク状の粒子が基板を覆いつくした様な構造となっていた。

【0047】

この膜のX線回折分析の結果は、ラビングを施したポリマーを形成した基板上に形成された膜に関する結果とほぼ同じであり、メソ構造体は析出しているものの、配向した薄膜は形成されていないことが明らかである。

【0048】

また、ポリイミドAの配向膜を形成した後にラビング処理を施さなかった基板上に形成されたメソ構造体の形状は、基本的に配向膜を形成していない石英ガラス基板上で観察された形状と同じであったが、粒子の密度がやや低かった。この

ことから、実施例 1 で達成された図 4 に模式的に示したような基板上でのメソ構造体の配向は、ラビング処理によって付与されたものであることが確認された。

【0049】

(実施例 2)

本実施例は、基板上に形成されたシリカメソ複合体から、溶剤抽出によって界面活性剤を除去してメソポーラスシリカを作成した例である。実施例 1 と同じ、ポリイミド A を形成した後にラビングを施した石英ガラス基板を用い、実施例 1 と同じ組成の溶液、同じ手順でシリカメソ構造体薄膜を作成した。

【0050】

このメソ構造体薄膜をエタノール中に浸漬し、70℃で24時間抽出を試みたところ、一度の抽出によって90%以上の界面活性剤が、合成されたシリカメソ構造体から除去された。同じ抽出操作を2回繰り返し行なった試料では、95%以上の界面活性剤を除去することができた。抽出後の薄膜を乾燥させエタノールを除去することによってメソポーラスシリカを得た。

【0051】

本実施例に用いた、溶剤抽出により界面活性剤ミセルを除去する方法は、界面活性剤を完全に除去することは困難であるものの、酸化雰囲気における熱処理に弱い樹脂のような基板上に形成されたシリカメソ複合体薄膜から界面活性剤を除く方法として有効である。

【0052】

(実施例 3)

本実施例は、基板上に形成されたシリカメソ複合体から、超臨界状態の流体を用いた抽出によって界面活性剤を除去してメソポーラスシリカを作成した例である。実施例 1 と同じ、ポリイミド A を形成した後にラビングを施した石英ガラス基板を用い、実施例 1 と同じ組成の溶液、同じ手順でシリカメソ構造体薄膜を作成した。

【0053】

このメソ構造体薄膜をエタノール中に浸漬し、複合体中の液相を完全にエタノールに置換する。この場合、実施例 2 で述べたように、エタノール中に界面活性

剤は溶出してくる。この後、薄膜試料を図6のような構成の超臨界乾燥装置中に入れ、二酸化炭素を流体として用いて31℃、72.8気圧の超臨界条件で有機物の抽出を行った。赤外吸収スペクトル等の分析により、超臨界条件の下で乾燥させた後のメソポーラスシリカ中には有機物はほとんど残存しておらず、ほぼ完全に界面活性剤を除去することができたことが確認された。

【0054】

本実施例で用いた方法は、実施例2で述べた方法よりも複雑な装置が必要となるが、低温において、より完全に界面活性剤を除去できる方法である。

【0055】

また、超臨界状態の流体を用いた乾燥では、乾燥時に発生する応力をゼロにすることができるため、メソ構造を全く破壊することなしにメソポーラスシリカ薄膜を得ることができる。

【0056】

図6において、61はCO₂ポンプ、62はチラー、63はポンプ、64はプレヒーター、65は抽出器、66はヒーター、67はセパレータ、68はガスメータ、69はバルブを示す。

【0057】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、配向処理が施された配向膜表面にメソ構造体薄膜を形成するので、任意の基板上に、配向性を有するシリカメソ複合体薄膜、及びメソポーラスシリカ薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1で作成した本発明の配向シリカメソ複合体薄膜、及びメソポーラス薄膜の断面TEM像の模式図である。

【図2】

本発明において、シリカメソ複合体薄膜を形成するための反応容器の図である。

【図 3】

反応溶液中における基板の保持方法を説明するための図である。

【図 4】

本発明の実施例 1 で、2 時間の反応時間で作成された薄膜の顕微鏡像の模式図である。

【図 5】

本発明明細書の比較例において配向膜を形成していない石英ガラス基板上に 2 週間の反応時間で作成されたメソ構造体の顕微鏡像の模式図である。

【図 6】

本発明の実施例 4 で使用した超臨界乾燥装置の構成を示す概略図である。

【符号の説明】

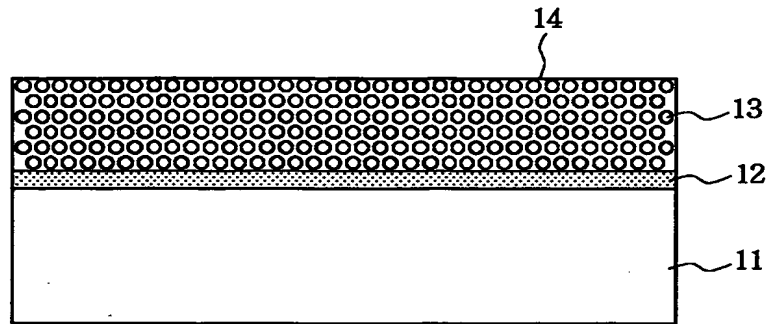
- 1 1 石英ガラス基板
- 1 2 ラビングを施した配向膜
- 1 3 界面活性剤ロッド状ミセルまたは空孔
- 1 4 シリカ
- 2 1 テフロン容器
- 2 2 テフロン蓋
- 2 3 テフロン製基板ホルダー
- 2 4 シール（Ｏリング）
- 2 5 基板
- 3 1 反応溶液
- 3 2 基板
- 6 1 CO₂ポンベ
- 6 2 チラー
- 6 3 ポンプ
- 6 4 プレヒーター
- 6 5 抽出器
- 6 6 ヒーター
- 6 7 セパレータ

68 ガスメータ

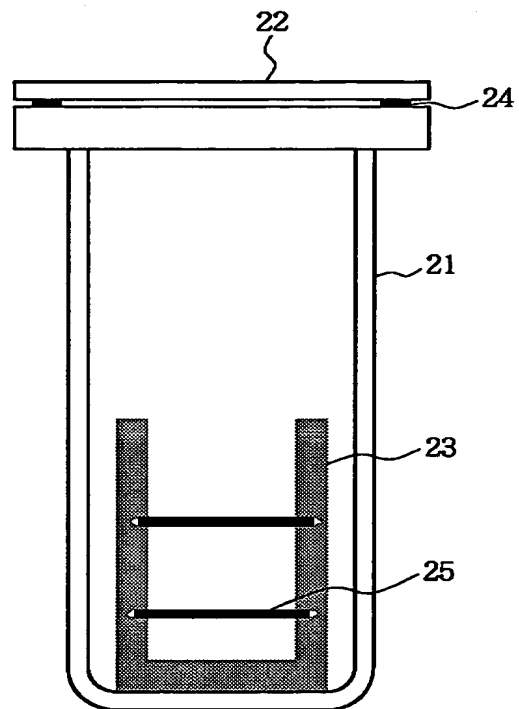
69 バルブ

【書類名】 図面

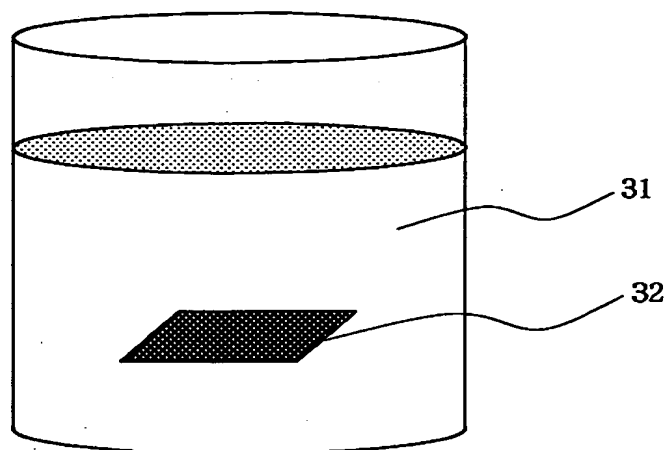
【図 1】



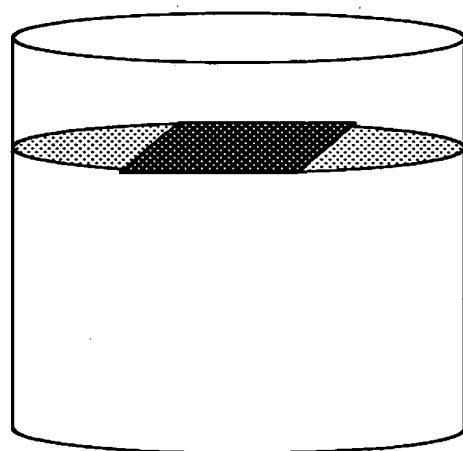
【図 2】



【図 3】

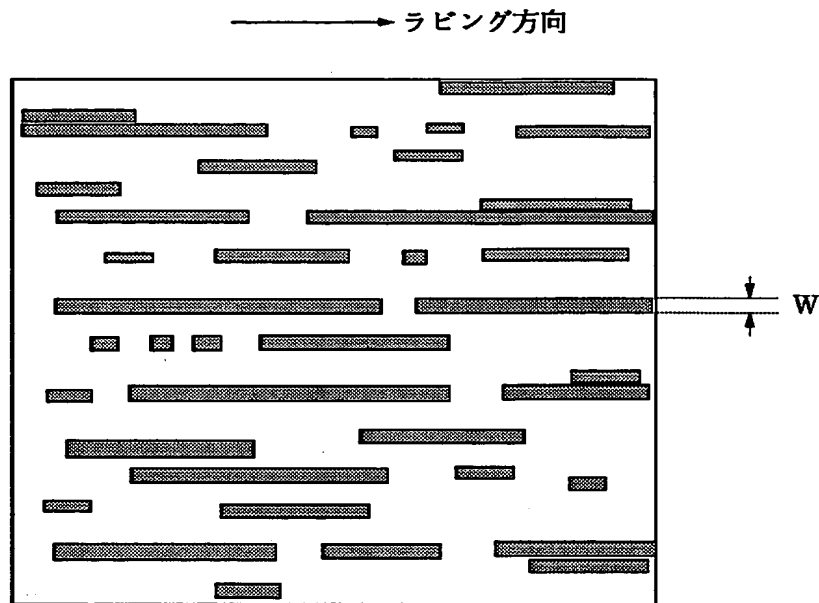


(A)

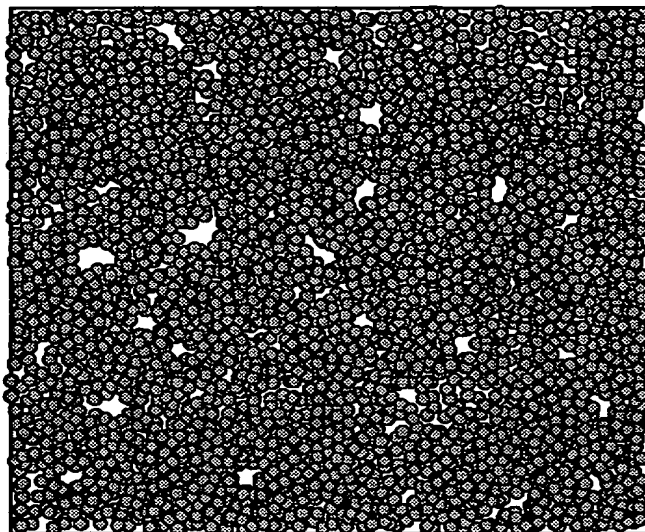


(B)

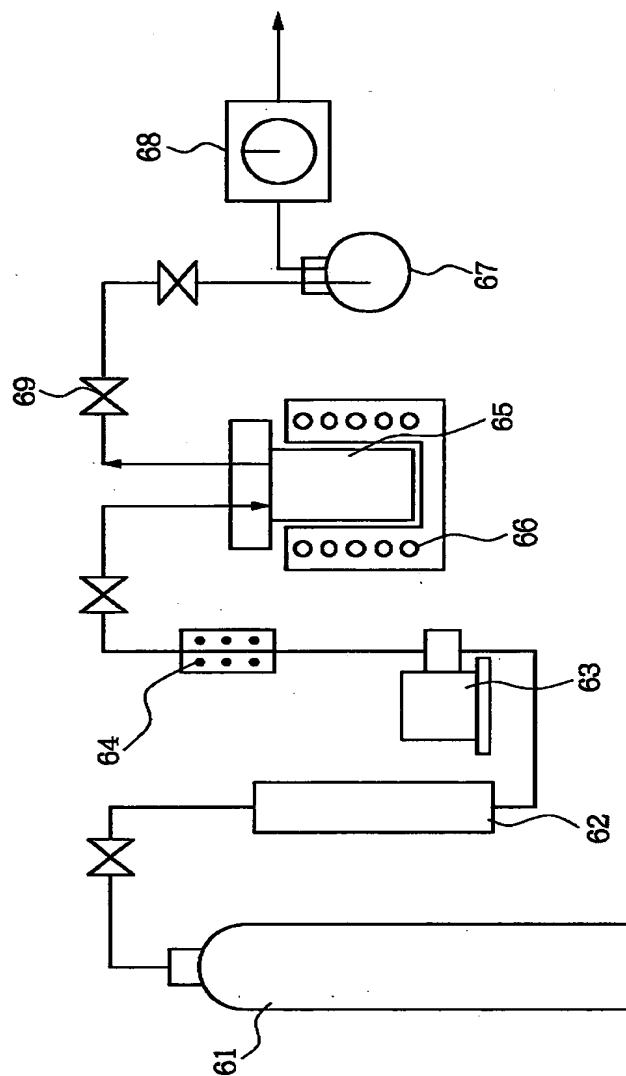
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、配向性を有するメソポーラス薄膜を任意の基板上に形成することにある。

【解決手段】 そこで、本発明では、酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解して作成するシリカメソ構造体薄膜の作成方法において、基板表面に配向膜を形成する工程と、該配向膜に配向処理を施す工程と、該配向処理が施された配向膜表面にメソ構造体薄膜を形成する工程と、を有する作成方法をとる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キヤノン株式会社